



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10135575 A

(43) Date of publication of application: 22 . 05 . 98

(51) Int. Cl

H01S 3/18
H01L 21/205
H01L 29/12
H01L 33/00

(21) Application number: 09037990

(22) Date of filing: 21 . 02 . 97

(30) Priority: 06 . 09 . 96 JP 08236744

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

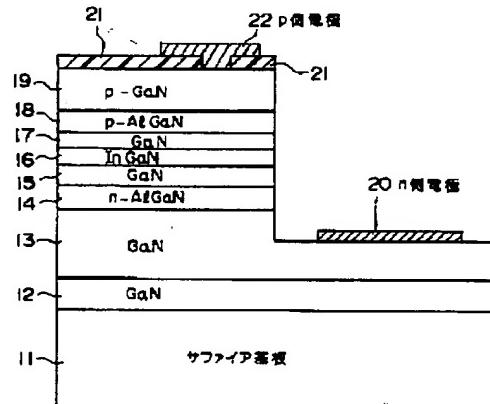
(72) Inventor: SUGIURA RISA
SUZUKI MARIKO
ITAYA KAZUHIKO
FUJIMOTO HIDETOSHI
NISHIO JOJI
JOHN RENNIE
SUGAWARA HIDETO(54) NITRIDE BASE SEMICONDUCTOR ELEMENT
AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize the duration and enhancement of the reliability, by eliminating the heat treatment after growing process to materialize the cost down and enhancement of productivity for improving the quality of a p type conductive layer.

SOLUTION: This semiconductor element is composed of a laminated structure made of at least an n type $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < (including m+n \leq 1)$) layer (14) and p type $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < (including m+n \leq 1)$) layer (19) and an electrode (22). In such a composition, the surface oxygen concentration of the p type $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}$ layer 19 is specified not to exceed $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-135575

(43)公開日 平成10年(1998)5月22日

(51) Int.Cl.⁶
 H 01 S 3/18
 H 01 L 21/205
 29/12
 33/00

識別記号

F I
 H 01 S 3/18
 H 01 L 21/205
 33/00
 29/14

C

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平9-37990
 (22)出願日 平成9年(1997)2月21日
 (31)優先権主張番号 特願平8-236744
 (32)優先日 平8(1996)9月6日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

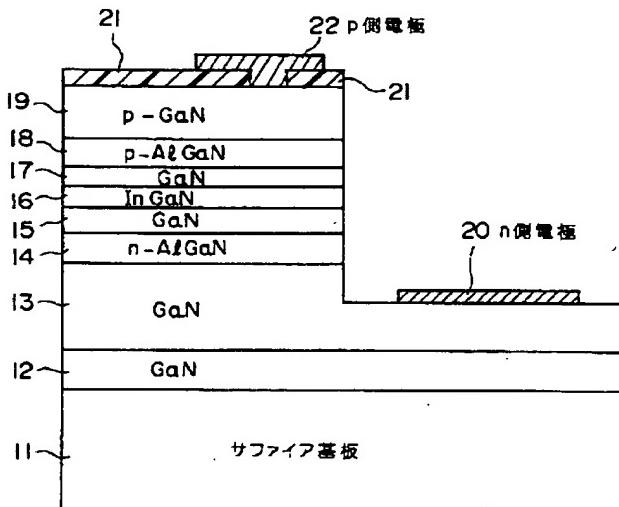
(71)出願人 000003078
 株式会社東芝
 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
 (72)発明者 杉浦 理砂
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
 (72)発明者 鈴木 真理子
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
 (72)発明者 板谷 和彦
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
 (74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】窒化物系半導体素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、成長後の熱処理を不要として低廉化及び生産性の向上を図りつつ、p型伝導層の品質を向上させ、長寿命化と信頼性の向上を図る。

【解決手段】 基板(11)上に、少なくともn型In_xA_{1-x}Ga_yB_{1-y-z}N_zP_nAs_{1-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層(14)と、p型In_xA_{1-x}Ga_yB_{1-y-z}N_zP_nAs_{1-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層(19)と、電極(22)との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、p型In_xA_{1-x}Ga_yB_{1-y-z}N_zP_nAs_{1-n}層の表面酸素濃度が5×10¹⁸Cm⁻³以下である窒化物系半導体素子及びその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、少なくともn型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、

前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ 層の表面酸素濃度は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項2】 基板上に、少なくともn型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、

前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ 層の表面炭素濃度は、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の窒化物系半導体素子において、酸素又は炭素の濃度が表面から基板側に向けて減少していることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項4】 基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、表面酸素濃度 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下のp型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、電極との積層構造を形成して窒化物系半導体素子を製造する際に、前記有機金属気相成長法において少なくとも有機マグネシウム(Mg)化合物並びにアンモニア(NH_3)を含む原料ガス及び実質的に窒素ガスからなるキャリアガスを用いた成長過程により、前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ 層を形成することを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項5】 基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、表面炭素濃度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下のp型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、電極との積層構造を形成し

て窒化物系半導体素子を製造する際に、前記有機金属気相成長法において少なくとも有機マグネシウム(Mg)化合物並びにアンモニア(NH_3)を含む原料ガス及び実質的に窒素ガスからなるキャリアガスを用いた成長過程により、前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ 層を形成することを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項6】 請求項1又は請求項2に記載の窒化物系半導体素子において、

n型半導体層、活性層及び前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 \leq m+n \leq 1$ を含む)層からなるダブルヘテロ構造を有し、前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ 層が少なくとも2層からなり、その最表面の層におけるInの成分比xは、0を含まずに0.3以下であることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項7】 請求項1又は請求項2に記載の窒化物系半導体素子において、

前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層は、少なくとも2層からなり、その最表面の層としてp型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 < x \leq 0.3, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 < x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層を備えて各層が夫々Mg又はZnを不純物元素として含むことを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項8】 請求項6又は請求項7に記載の窒化物系半導体素子において、

前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 < x \leq 0.3, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 < x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ 層との間には、p型 $In_sAl_qGa_rB_{1-s-q-r}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq s < 0.3, s < x, 0 \leq q, 0 \leq r, 0 \leq s+q+r \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層を備えたことを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項9】 請求項6に記載の窒化物系半導体素子において、

前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_pP_nAs_{1-m-n}$ ($0 < x \leq 0.3, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 < x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層の膜厚は、50nm乃至1500nmの範囲内にあることを特徴とする窒化物系半導体素子。

【請求項10】 請求項4又は請求項5に記載の窒化物系半導体素子の製造方法において、主キャリアガスとして前記窒素ガスを用い、前記有機マグネシウム(Mg)化合物並びに有機ガリウム(G

a) , 有機アルミニウム (A 1) 化合物等の有機金属原料ガスのキャリアガスとして水素ガスを用い、その反応管中における水素濃度が0.8容量%乃至20容量%の範囲内にあることを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項11】 請求項4又は請求項5に記載の窒化物系半導体素子の製造方法において、

前記 p型 $In_x Al_y Ga_z B_{1-x-y-z} N_m P_n As$
 $_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む) 層は、前記有機金属気相成長法のうち、減圧成長法、光励起法、クラッキング法のいずれかを用いて、活性状態の窒素を導入して形成されることを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【請求項12】 請求項10に記載の窒化物系半導体素子の製造方法において、

前記窒素ガスの流量は、前記水素ガスの流量の5倍乃至125倍の範囲内にあることを特徴とする窒化物系半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体レーザや発光ダイオードに使用可能な窒化物系半導体素子及びその製造方法に係わり、特に、電極との良好なオーミックコンタクトを有し、低抵抗で低動作電圧の窒化物系半導体素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、青色から紫外域にかけての短波長領域の発光ダイオード（以下、LEDともいう）や半導体レーザ（以下、LDともいう）用の材料として、GaNを始めとしてAlGaN等の窒化物系半導体が注目されている。また特に、InGaAlN系混晶は、III-V族化合物半導体混晶中で最大の直接遷移型エネルギーギャップを有し、0.2~0.6 μm帯、即ち赤色~紫色領域の発光素子材料として注目されている。

【0003】 この種の窒化物系半導体材料を用いた半導体発光素子では、電流注入層や電極とのコンタクト層として、窒化物系半導体からなるp型伝導層及びn型伝導層を必要とする。

【0004】 電流注入型の発光素子を製造する場合、pn接合型を基本とするためにp型伝導層並びにn型伝導層の伝導型および伝導率等の制御が不可欠である。InAlGaN系材料においては、n型伝導層に関しては、Siを不純物として用いることにより、伝導型を比較的容易に制御可能である。

【0005】 一方、p型伝導層に関しては、伝導型の制御が困難となっている。このp型伝導層を形成するには、通常、ドーパントとしてマグネシウム (Mg) 又は亜鉛 (Zn) を用い、水素キャリアガス (H₂) 及びアンモニアガス (NH₃) 中に、1100°C程度の高温に

保持した成長基板を設置し、この成長基板上にGaN原料やAl原料を供給する方式がある。

【0006】 しかしながら、この方式で作成したMgドープGaN層及びAlGaN層などのMgドープ窒化物系半導体層は高抵抗を示し、p型伝導を示さない。

【0007】 これは例えば、Zn及びMgの不純物の準位が深いことや、特にMOCVD法による成長では、原料ガスとしてのアンモニア (NH₃) やキャリアガスとしての水素から分解した活性な水素原子あるいは他の残留不純物の存在により、MgやZnのアクセプタへの活性化が妨げられると考えられる (J. A. Van Wechten et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 3662)。

【0008】 MgドープInAlGaN層はMOCVD法で成長させる場合、Mgドープ層を成長中あるいは成長後に基板温度を室温まで降温する間にNH₃やキャリアガスからの水素がMgと共に結晶中に取り込まれ、MgアクセプタをH⁺が不活性化させてしまうため、結果として高抵抗層になる。例えば、Mgが1×10²⁰ cm⁻³の濃度でGaNにドープされた場合、水素濃度は5×10¹⁹ cm⁻³程度となっている。このMgドープGaN層は、同条件で成長させたアンドープ又はSiドープGaN層に比べ、10倍以上の水素濃度となっており、ホール測定やC-V測定などにより、as grownでは高抵抗であることが確認されている。

【0009】 こうしたas grownで高抵抗であるMgドープGaN層に対し、電子線照射 (H. Amamoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L2112) や熱処理 (S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1258) により、Mgの活性化率が向上されることが見出され、高効率のデバイスやLD発振の実現がなされている (S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 35, (1996) L74.)。

【0010】 よって、一般的には、Mgドープ窒化物系半導体層は、その形成後に600°C~800°C程度の窒素ガス雰囲気中で水素を離脱させるための熱処理等の後工程が施される。

【0011】 このような熱処理工程の後、Mgドープ窒化物系半導体層は、Mgの活性化によりp型伝導を示すものの、成長層最表面に高抵抗層を生じてしまう。以下、成長層最表面に高抵抗層を生じる理由を詳細に説明する。

【0012】 図25は窒化物系半導体を用いた典型的な青色半導体レーザの構造を示す模式図である。この青色半導体レーザは、有機金属気相成長法 (MOCVD) 法により、サファイア基板1上に、バッファ層（図示せず）、GaN下地層2、GaNコンタクト層3、n型AlGaN電流注入層4、InGaNを用いた多重量子井

戸(MQW)構造を有する活性層5、p型AlGaN電流注入層6、p型電極を形成するためのp型GaNコンタクト層7が順次形成された多層構造を有している。

【0013】この種の多層構造の形成時には、一般に、InGaN系の活性層5以外はキャリアガスとして水素が使用される。一方、InGaN活性層5の形成時には、キャリアガスとして窒素が使用される。また、この多層構造において、p型AlGaN電流注入層6及びp型GaNコンタクト層7を形成時には、p型ドーパントとしてMgが使用される。なお、Mgは成長中には活性化しないため、多層構造はその形成後に窒素雰囲気で熱処理される。

【0014】この熱処理の後、ドライエッティング法により、多層構造の一部がGaNコンタクト層3に達する深さまで除去され、しかし後、GaNコンタクト層3上にn側電極8が形成される。また、除去されなかったp型GaNコンタクト層7上にはp側電極9が形成される。このように各電極8、9が形成された試料がへき開され、共振器端面が形成されて、青色半導体レーザが製造される。

【0015】しかしながら、この青色半導体レーザは、p型GaNコンタクト層7の最表面に高抵抗部を有するため、動作電圧が高く、素子にレーザ発振に必要な電流の注入が困難となっている。また、レーザ発振に必要な電流を注入しようとすると、動作電圧が20V以上に上昇し、p側電極9近傍が破壊されてしまう。このような問題を解決するためには、p側電極9のコンタクト抵抗を低減せねばならない。

【0016】次に、この青色半導体レーザについて、窒素雰囲気中の熱処理前後のMg、炭素、水素、酸素の深さ方向の濃度分布を二次イオン質量分析（以下、SIMSという）により調べた。その結果、図26に示すように、Mgの濃度は熱処理の前後共に深さ方向に一定である。一方、炭素(C)、水素(H)、酸素(O)は、熱処理前に、試料の深さ方向に沿ってほぼ一定の濃度分布を示すが、熱処理後に、試料の成長層最表面に、成長層内部よりも多量に検出される。例えば、顕著なときは、炭素、水素は、成長層最表面に、成長層内部よりも1~2桁も多く検出されることがある。

【0017】従って、p型GaNコンタクト層7とp側電極9とのコンタクト抵抗が高く、素子電圧が高くなる原因としては、水素が熱処理により成長層内部から表面に拡散し、最表面に多量に残存することにより、表面でMgに結びついてMgが不活性化されることが挙げられる。また、炭素は成長層内部からの拡散または熱処理時に生じた表面の汚染物などが原因で成長層最表面に多く存在する。また、酸素は、熱処理時に生じた表面酸化膜、又は成長層内部からの拡散によると考えられる。

【0018】なお、成長層最表面に酸素、炭素が多い場合には次の(1)~(3)に示すような問題がある。

(1) Mg等のドーパントの活性化率を低下させ、キャリア密度を低下させる問題がある。(2) 電極との良好なオームックコンタクトをとれない問題がある。これら(1)~(2)は、p側電極9とのコンタクト抵抗を上昇させ、素子の動作電圧を増加させ、素子寿命を短縮させる等、信頼性を低下させてしまう。さらに、(3)貫通転位や積層欠陥等の結晶欠陥を介して不純物を拡散させ、リーク電流を増大させてしまう問題がある。

【0019】また、このような窒化物系半導体素子では、熱処理を必要とするものの、p型層の膜厚や各層の組成等、素子構造の違いにより成長層中のMgが十分活性化するのに要する熱処理時間が異なり、水素の拡散を考慮した計算によりある程度、熱処理時間が見積もれるとは言え、熱処理温度における熱処理時間の最適値を決定するのは容易でない。

【0020】すなわち、熱処理を必要とするが、水素を解離させるのに最適な熱処理温度や時間が不明確であるため、p型伝導層6、7内に水素が残存し、Mgの活性化率を低下させる可能性が高い。また、このように内部に残存する水素は、素子全体の抵抗を高くさせ、コンタクト抵抗と同様に素子の動作電圧を上昇させる原因となっている。

【0021】ところで、係る問題を解決する観点から熱処理過程を用いずにp型伝導層6、7を得る試みが特開平8-125222号公報に開示されている。この公報には、成長終了後の降温過程において、雰囲気ガスを水素ガス、アンモニアガス以外の不活性ガスに置換することにより、p型伝導層6、7を得る方法が記載されている。しかしながら、この方法では、熱処理工程は不要であるが、前述したように、残存水素等の存在により、成長層最表面に高抵抗層が形成されるため、良好なオームックコンタクトが得られず、素子特性が向上しないと考えられる。また、同公報には、窒素雰囲気中で成長した例が示されているが、この方法で得られたMgドープ層は、抵抗率 $10^8 \Omega \text{ cm}$ 以上の絶縁体であることが示されている。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように窒化物系半導体素子及びその製造方法では、Mgを活性化させるために成長後に熱処理や電子線照射等の特別な処理を必要とするので、手間がかかり、生産性を低下させ、高コスト化を招く問題があると共に、処理工程の増加による歩留り低下や結晶の品質劣化という問題がある。

【0023】また、成長後の熱処理により、水素、炭素及び酸素が成長層の表面に多量に存在しておりp型GaNコンタクト層7のコンタクト抵抗を高くさせ、素子の動作電圧を上昇させる問題がある。また、p側電極9近傍の劣化により、LEDの動作寿命が実用化レベルに達せず、信頼性を低下させる問題がある。

【0024】また、LDの場合、p側電極9とのコンタクト

クト抵抗が高いと、レーザ発振が困難となったり、LEDと同様に、p側電極9近傍の劣化に起因して動作寿命が著しく短いという問題がある。

【0025】本発明は上記実情を考慮してなされたもので、成長後の熱処理や電子線照射等の特別な処理を不要として低廉化及び生産性の向上を図りつつ、p型伝導層の品質を向上させ、もって、素子寿命を長くして信頼性を向上し得る窒化物系半導体素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0026】また、本発明の目的は、p型伝導層の伝導型を容易に制御でき、低抵抗で良好なオーミックコンタクトを有し、低動作電圧で動作する窒化物系半導体素子及びその製造方法を提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の骨子は、GaN等の窒素系化合物半導体素子において、p型層となる半導体層の形成中、及び形成後の降温過程にて、主キャリアガスに窒素を用いることにより、Mgと水素との複合体の形成を阻止して、MgをGaNサイトに入り易くさせ、熱処理無しにMgを活性化せることにある。

【0028】また、本発明の第2の骨子は、熱処理を無くすことにより、熱処理に起因する成長層最表面への水素、炭素及び酸素等の偏在を無くし、水素によるMgの不活性化と、炭素や酸素による表面の高抵抗化とを阻止することにある。

【0029】補足すると、炭素や酸素による表面の高抵抗化は、成長層最表面の酸素、炭素が多い場合に限らず、成長層最表面の酸素、炭素が少なすぎる($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下)場合でも生じる。これは、成長層最表面の酸素、炭素が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下の場合、酸素や炭素による窒素空格子点(窒素空孔)を埋める効果が減少されるため、窒素空孔がアクセプタを補償し、素子が高抵抗化するからである。

【0030】よって、本発明では、成長層最表面の酸素濃度と炭素濃度が低抵抗で良好なオーミックコンタクトを得る観点から夫々適切な範囲内に制御されている。この範囲は、オーミック電極形成後であっても、 $1 \times 10^{16} < \text{酸素濃度} \leq 5 \times 10^{18} (\text{cm}^{-3})$ であり、 $1 \times 10^{16} < \text{炭素濃度} \leq 5 \times 10^{19} (\text{cm}^{-3})$ である。なお、酸素濃度は、より低抵抗で良好なオーミックコンタクトを得る観点から、好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、より好ましくは $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする。これら酸素濃度と炭素濃度の制御により、従来の $10^{-1} \Omega \text{ cm}^2$ 程度のコンタクト抵抗が、本発明では $10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ 以下に低減される。

【0031】さらに、本発明の第3の骨子は、Mg、Ga、Alの有機金属材料のキャリアガスとして水素を含有することにある。すなわち、Mg、Ga、Alの有機金属材料(Cp₂Mg、TMG、TMA等)は、水素により分解され易いため、キャリアガスを水素とすると、

Mgが半導体層に含まれ易くなるからである。

【0032】また、本発明の第4の骨子は、In_xAl_yGa_{1-x-y}N ($0 \leq x, x+y \leq 1$) からなるGaN系半導体の積層構造により形成される窒化物系半導体素子において、活性層をn型半導体層とp型半導体層とで挟んだダブルヘテロ構造部を有し、少なくともp型半導体層より上層にIn ($0 < x \leq 0.3$) を含む層を成長する工程を含むことが好ましい。

【0033】すなわち、Inを含むp型半導体層は、実質的に窒素雰囲気中で形成された場合、p型Al_{1-q}Ga_qN層の形成に比べ、鏡面を得るために成長条件の範囲が広いために制御が容易である利点を有する。

【0034】なお、Inを含む半導体(In_xAl_yGa_{1-x-y}N, $0 < x, 0 \leq y, 0 < x+y \leq 1$ を含む)層は、p型又はn型のいずれでもよい。また、Inを含む半導体層は、In_xAl_yGa_{1-x-y}Nに限らず、例えばIII族元素としてBを含み、V族元素としてPやAsを含む系、すなわちIn_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n} ($0 < x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 < x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)としてもよい。

【0035】また、p型半導体層は、Mg又はZn等のアクセプタ不純物を含むp型GaN系半導体層としてもよい。この種のp型GaN系半導体層とその上層のInを含む半導体層との組合せは、例えば、図13に示す内部電流狭窄(IIS)構造あるいは図19に示す屈折率導波型(SBR)構造に好適である。

【0036】さらに、本発明の第5の骨子は、図12(a)～(c)に示すような電流狭窄構造の好ましい製造方法に係わる。具体的には、本発明に係る電流狭窄構造は、サファイア基板81上に、1回目の成長により、n型GaN系ガイド層83、アンドープGaN系活性層84、p型GaN系ガイド層85、n型GaN系電流狭窄層86を同一チャンバー内で連続的に成長させ、その後、n型GaN系電流狭窄層86を部分的にエッチング除去し、かかる後、2回目の成長(再成長)により、p型InGaN系コンタクト層87を形成する工程を含むことが好ましい。

【0037】ここでは特に、Mg又はZnをp型ドーパントに用いたMOCVD法による成長が望ましい。係る製造方法によると、再成長により形成したInGaN系半導体層87は、熱処理なしでp型の低抵抗層となる。また、InGaN系半導体層87との界面のp型GaN系半導体層85もp型低抵抗となる。一方、n型GaN系電流狭窄層86との界面のp型GaN系半導体層85はp型低抵抗とはならない。すなわち、InGaNコンタクト層85を再成長により形成する製造方法は、熱処理を不要としつつp型低抵抗を得る旨の前述の効果に加え、電流狭窄をより促進させる効果を奏する。

【0038】本発明の第6の骨子は、図20(a)～

(d) に例示したような屈折率導波型構造の好ましい製造方法に係わる。具体的には、本発明に係る屈折率導波型構造は、サファイア基板81上に、1回目の成長により、n型GaN系半導体83、アンドープのGaN系半導体層84、p型GaN系半導体層85が同一チャンバー内で連続的に形成され、その後、p型GaN系半導体層85が部分的にエッチング除去されてリッジが形成され、次に、n型InGaN系半導体層98が再成長(2回目の成長)でSiO₂等のマスク99により選択成長され、その後、マスク99が除去されてp型InGaN系半導体層87が3回目の成長により形成される工程を含むことが好ましい。

【0039】さて、上述した本発明の骨子に基づいて、具体的には以下のような解決手段が実現される。

【0040】請求項1に対応する発明は、基板上に、少なくともn型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層と、p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}層の表面酸素濃度が5×10¹⁸Cm⁻³以下である窒化物系半導体素子である。

【0041】また、請求項2に対応する発明は、基板上に、少なくともn型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層と、p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層と、電極との積層構造を備えた窒化物系半導体素子において、前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}層の表面炭素濃度が5×10¹⁹Cm⁻³以下である窒化物系半導体素子である。

【0042】さらに、請求項3に対応する発明は、請求項1又は請求項2に対応する窒化物系半導体素子において、酸素又は炭素の濃度が表面から基板側に向けて減少している窒化物系半導体素子である。

【0043】また、請求項4に対応する発明は、基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層と、表面酸素濃度5×10¹⁸Cm⁻³以下のp型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層と、電極との積層構造を形成して窒化物系半導体素子を製造する際に、前記有機金属気相成長法において少な

くとも有機マグネシウム(Mg)化合物並びにアンモニア(NH₃)を含む原料ガス及び実質的に窒素ガスからなるキャリアガスを用いた成長過程により、前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}層を形成する窒化物系半導体素子の製造方法である。

【0044】さらに、請求項5に対応する発明は、基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層と、表面炭素濃度5×10¹⁹Cm⁻³以下のp型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層と、電極との積層構造を形成して窒化物系半導体素子を製造する際に、前記有機金属気相成長法において少なくとも有機マグネシウム(Mg)化合物並びにアンモニア(NH₃)を含む原料ガス及び実質的に窒素ガスからなるキャリアガスを用いた成長過程により、前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}層を形成する窒化物系半導体素子の製造方法である。

【0045】また、請求項6に対応する発明は、請求項1又は請求項2に対応する窒化物系半導体素子において、n型半導体層、活性層及び前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0≤m+n≤1を含む)層からなるダブルヘテロ構造を有し、前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}層が少なくとも2層からなり、その最表面の層におけるInの成分比xは、0を含まずに0.3以下である窒化物系半導体素子である。

【0046】さらに、請求項7に対応する発明は、請求項1又は請求項2に対応する窒化物系半導体素子において、前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0≤m+n≤1を含む)層は、少なくとも2層からなり、その最表面の層としてp型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0<x≤0.3、0≤y、0≤z、0<x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層を備えて各層が夫々Mg又はZnを不純物元素として含む窒化物系半導体素子である。

【0047】また、請求項8に対応する発明は、請求項6又は請求項7に対応する窒化物系半導体素子において、前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}(0<x≤0.3、0≤y、0≤z、0<x+y+z≤1、0<m、0≤n、0≤m+n≤1を含む)層と前記p型In_xA_{1-x}Ga_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-m-n}層との間には、p型In_sA_{1-s}Ga_rB_{1-s-q-r}N_nP_nAs_{1-m-n}(0≤s<0.3、s<x、0≤q、0≤r、0≤s+q+r≤1、0<m、0≤n)層を有する。

$\leq n$ 、 $0 < m + n \leq 1$ を含む) 層を備えた窒化物系半導体素子である。

【0048】さらに、請求項9に対応する発明は、請求項6に対応する窒化物系半導体素子において、前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}$ (0<x≤0.3、0≤y、0≤z、0<x+y+z≤1、0<m、0≤n、0<m+n≤1を含む)層の膜厚が50nm乃至1500nmの範囲内にある窒化物系半導体素子である。

【0049】また、請求項10に対応する発明は、請求項4又は請求項5に対応する窒化物系半導体素子の製造方法において、主キャリアガスとして前記窒素ガスを用い、前記有機マグネシウム(Mg)化合物並びに有機ガリウム(Ga)、有機アルミニウム(Al)化合物等の有機金属原料ガスのキャリアガスとして水素ガスを用い、その反応管中における水素濃度が0.8容量%乃至20容量%の範囲内にある窒化物系半導体素子の製造方法である。

【0050】さらに、請求項11に対応する発明は、請求項4又は請求項5に対応する窒化物系半導体素子の製造方法において、前記p型 $In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層は、前記有機金属気相成長法のうち、減圧成長法、光励起法、クラッキング法のいずれかを用いて、活性状態の窒素を導入して形成される窒化物系半導体素子の製造方法である。

【0051】また、請求項1-2に対応する発明は、請求項10に対応する窒化物系半導体素子の製造方法において、前記窒素ガスの流量が前記水素ガスの流量の5倍乃至12.5倍の範囲内にある窒化物系半導体素子の製造方法である。

【0052】(作用)従って、請求項1に対応する発明は以上のような手段を講じたことにより、基板上に、少なくともn型 $I_{n_x}A_{1-y}G_a_2B_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、p型 $I_{n_x}A_{1-y}G_a_2B_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層と、電極との積層構造を備え、このp型 $I_{n_x}A_{1-y}G_a_2B_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-n}$ 層の表面酸素濃度を $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$ 以下としたので、酸素による表面の高抵抗化を無くすことができ、p型伝導層の伝導型を容易に制御でき、低抵抗で良好なオーミックコンタクトを有し、低動作電圧で動作する窒化物系半導体素子を実現させることができる。

【0053】また、請求項2に対応する発明は、請求項1に対応するp型In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}層の表面炭素濃度を 5×10^{19} C m⁻³以下

したので、請求項 1 に対応する作用と同様の作用を奏すことができる。

【0054】さらに、請求項3に対応する発明は、酸素又は炭素の濃度が表面から基板側に向けて減少しており、すなわち素子内も充分に低抵抗であるため、請求項1又は請求項2に対応する作用と同様の作用を奏すことができる。

【0055】さらに、請求項4に対応する発明は、基板上に、有機金属気相成長法により、少なくともn型 $I_{n_x}Al_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む) 層と、表面酸素濃度 $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$ 以下のp型 $I_{n_x}Al_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む) 層と、電極との積層構造を形成して窒化物系半導体素子を製造する際に、前記有機金属気相成長法において少なくとも有機マグネシウム(Mg)化合物並びにアンモニア(NH_3)を含む原料ガス及び実質的に窒素ガスからなるキャリアガスを用いた成長過程により、前記p型 $I_{n_x}Al_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-n}$ 層を形成するので、キャリアガスが実質的に窒素ガスであることから、Mgに結合する水素がないため、Mgが熱処理無しに活性化するので、成長後の熱処理を不要として低廉化及び生産性の向上を図りつつ、p型伝導層の品質を向上させ、もって、素子寿命を長くして信頼性を向上させることができる。

【0056】また、請求項5に対応する発明は、請求項4に対応するp型In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_nP_nAs_{1-n-n}層の表面炭素濃度を $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下としたので、請求項4に対応する作用と同様の作用を奏することができる。

【0057】さらに、請求項6に対応する発明は、n型半導体層、活性層及びp型In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}（0≤x、0≤y、0≤z、0≤x+y+z≤1、0<m、0≤n、0≤m+n≤1を含む）層からなるダブルヘテロ構造を有し、p型In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n}層が少なくとも2層からなり、その最表面の層におけるInの成分比xを0を含まずに0.3以下とすることにより、デバイス構造を最適化すると共に、Inの成分比を適切な範囲に規定したので、請求項1又は請求項2に対応する作用を容易且つ確実に奏すことができる。

〔0058〕さらに、請求項7に対応する発明は、p型
 $In_x Al_y Ga_z B_{1-x-y-z} N_n P_n As_{1-n}$ (0
 $\leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m,$
 $0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む) 層は、少なくとも2層
 からなり、その最表面の層としてp型 $In_x Al_y Ga$
 $_z B_{1-x-y-z} N_n P_n As_{1-n}$ ($0 < x \leq 0.3, 0$
 $\leq y, 0 \leq z, 0 < x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n,$

$0 < m+n \leq 1$ を含む) 層を備えて各層が夫々 Mg 又は Zn を不純物元素として含むことにより、ドーパント元素を規定するので、請求項 1 又は請求項 2 に対応する作用を容易且つ確実に奏することができる。

【0059】また、請求項 8 に対応する発明は、p 型 $In_x Al_y Ga_z B_{1-x-y-z} N_n P_n As_{1-n}$ ($0 < x \leq 0.3, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 < x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む) 層及び p 型 $In_x Al_y Ga_z B_{1-x-y-z} N_n P_n As_{1-n}$ 層との間には、p 型 $In_s Al_q Ga_r B_{1-s-q-r} N_n P_n As_{1-n}$ ($0 \leq s < 0.3, s < x, 0 \leq q, 0 \leq r, 0 \leq s+q+r \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む) 層を備えたので、最上層の In 成分比 x よりもその下層の In 成分比 s が低いため、請求項 6 又は請求項 7 に対応する作用と同様の作用に加え、容易に格子整合をとることができる。

【0060】さらに、請求項 9 に対応する発明は、p 型 $In_x Al_y Ga_z B_{1-x-y-z} N_n P_n As_{1-n}$ ($0 < x \leq 0.3, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 < x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む) 層の膜厚が 50 nm 乃至 1500 nm の範囲内にあることにより、p 型 $In_x Al_y Ga_z B_{1-x-y-z} N_n P_n As_{1-n}$ 層の膜厚を適切な範囲に規定するので、請求項 6 に対応する作用を容易且つ確実に奏することができる。

【0061】また、請求項 10 に対応する発明は、主キャリアガスとして窒素ガスを用い、有機マグネシウム (Mg) 化合物並びに有機ガリウム (Ga), 有機アルミニウム等の有機金属原料ガスのキャリアガスとして水素ガスを含むので、半導体層中の Mg については窒素ガスの使用により活性化され、原料ガス中の Mg については水素ガスにより原料ガスの分解を促進して Mg を半導体層中に混入させ易くするので、請求項 4 又は請求項 5 に対応する作用と同様の作用に加え、より一層、Mg の活性化率の向上を図ることができる。

【0062】さらに、請求項 11 に対応する発明は、p 型 $In_x Al_y Ga_z B_{1-x-y-z} N_n P_n As_{1-n}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 \leq x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む) 層としては、有機金属気相成長法において、減圧、光励起、N 分子を原子状にするクラッキングのいずれかを用いて Mg を添加して形成することにより、GaN における N サイトの空孔を減少でき、Mg を Ga サイトに入り易くさせて、請求項 4 又は請求項 5 に対応する作用と同様の作用に加え、より一層、Mg の活性化率の向上を図ることができる。

【0063】また、請求項 12 に対応する発明は、窒素ガスの流量としては、水素ガスの流量の 5 倍乃至 125 倍の範囲内にあるので、窒素が 5 倍よりも少なくて Mg の活性化の妨げられる成長雰囲気と、窒素が 125 倍よりも多くて Mg の原料ガスの分解の妨げられる成長雰囲

気とを除外できるため、請求項 10 に対応する作用と同様の作用を容易かつ確実に奏することができ、製造工程の安定性を向上させることができる。

【0064】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

【0065】(第 1 の実施の形態) 図 1 は本発明の第 1 の実施の形態に係る半導体レーザの構造を示す断面図である。この半導体レーザは、サファイア基板 11 上に、図示しないバッファ層を介し、アンドープ GaN 下地層 12、n 型 GaN コンタクト層 13、n 型 AlGaN 電流注入層 14、GaN 光ガイド層 15、InGaN 活性層 16、GaN 光ガイド層 17、p 型 AlGaN 電流注入層 18 及び p 型 GaN コンタクト層 19 が順次、形成された多層構造を有している。

【0066】この多層構造は、その一部が p 型 GaN コンタクト層 19 の最表面から n 型 GaN コンタクト層 13 に達する深さまでドライエッチング法により除去され、これにより露出された GaN コンタクト層 13 上には n 側電極 20 が形成されている。

【0067】また、多層構造で除去されない部分の p 型 GaN コンタクト層 19 上には電流狭窄のための SiO₂ 層 21 が選択的に形成され、この SiO₂ 層 21 及び p 型 GaN コンタクト層 19 上に p 側電極 22 が形成されている。

【0068】本実施の形態に係る半導体レーザは、このように多層構造に n 側電極及び p 側電極を有している。

【0069】なお、詳細は後述するが、p 型 AlGaN 電流注入層 18 及び p 型 GaN コンタクト層 19 の形成時、及び形成後の降温過程には、Mg - 水素の複合体の形成を阻止して Mg の活性化を図る観点から、キャリアガスとして窒素が用いられている。また、p 型ドーパントを含む有機原料のキャリアガスとしては、有機原料の分解効率を向上させる観点から水素が用いられる。

【0070】次に、以上のような半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0071】この半導体レーザは、周知の MOCVD 法により作成される。具体的には例えば、有機金属原料として、トリメチルガリウム (TMG)、トリメチルアルミニウム (TMA)、トリメチルインジウム (TMi)、ビスマスクロペンタジエニルマグネシウム (Cp₂Mg) が使用される。ガス原料としては、アンモニア (NH₃)、シラン (SiH₄) が使用される。キャリアガスとしては水素及び窒素が使用される。

【0072】まず、サファイア基板 11 は、有機洗浄及び酸洗浄された後、MOCVD 装置の反応室内にて、高周波加熱されるサセプタ上に設置される。次に、サファイア基板 11 は、常圧にて、水素が 25 L/分の流量で導入される雰囲気中で、温度 1200 °C で約 10 分間、気相エッチングされ、表面の自然酸化膜が除去される。

【0073】次に、サファイア基板11上に、550℃程度の低温にてバッファ層が形成された後、基板温度1100℃、キャリアガスとして水素が20.5L/分で流され、アンモニアが9.5L/分、TMGが100cc/分の流量で60分間供給されることにより、バッファ層上にアンドープGaN下地層12が形成される。

【0074】さらにSiH₄が10cc/分の流量で流されることにより、n型GaNコンタクト層13が形成され、続いて、TMAが60cc/分で流されることにより、n型AlGaN電流注入層14が形成される。ここで、SiH₄及びTMAが供給停止とされ、GaN光ガイド層15が、前述したアンドープGaN下地層12と同様の成長条件で形成される。

【0075】その後、この基板温度が780℃まで降温され、キャリアガスが窒素20.5L/分に切替えられ、アンモニアが9.5L/分、TMGが9cc/分、TMIが46.5cc/分の流量で約30分間導入されることにより、InGaN活性層16が形成される。

【0076】InGaN活性層16の形成後、基板温度が再び1100℃に昇温され、1100℃に達したとき、キャリアガスが再び水素20.5L/分に切替えられ、GaN光ガイド層17が、GaN光ガイド層15と同様の成長条件で形成される。

【0077】なお、GaN光ガイド層17は、窒素をキャリアガスとして用いることもできる。この場合、活性層であるInGaN層16を高温の水素にさらすことによる蒸発を抑制する効果も合わせて期待できる。

【0078】以降の成長過程及び降温過程におけるキャリアガスを以下のように変化させ、本発明に係る実施例と、従来に係る比較例1～2との3種類の窒化物系青色半導体レーザを作成し、特性を比較した。

【0079】[実施例] 本発明に従い、p型伝導層を形成した。すなわち、p型伝導層の成長過程、及びその後の降温過程におけるキャリアガスとして窒素を用いる方法で次のように作成した。

【0080】GaN光ガイド層17の形成後、キャリアガスが窒素20.5L/分に切替えられ、アンモニアが9.5L/分、TMGが100cc/分、TMAが60cc/分、及びp型ドーパント原料のCp₂Mgが25cc/分供給され、GaN光ガイド層17上に、0.25μm厚のp型AlGaN電流注入層18が形成される。また、Cp₂Mgが50cc/分に増加され、0.7μm厚のp型GaNコンタクト層19が形成される。

【0081】但し、Cp₂Mg、TMG並びにTMAのキャリアガスとしては、有機原料の分解効率を向上させる観点から水素が用いられる。すなわち、有機原料のキャリアガスに窒素を用いると、有機原料の分解効率やキャリアガス中の拡散が低下され、良質な膜が得られないからである。なお、反応管中における水素濃度は適宜選択可能であり、例えば0.8～20容量%の範囲内と

してもよい。

【0082】また、p型伝導層の成長過程において、主キャリアガスとして用いる窒素に対するアンモニアガス(NH₃)の比は0.5付近が良く、0.1～1.0の範囲内であることが望ましい。この比が低い場合、島状成長が生じ、良好なモフォロジが得られず、高い場合には結晶性が悪い等の問題が生じる。

【0083】p型GaNコンタクト層19成長後、有機金属原料の供給が停止され、窒素キャリアガス20.5L/分、及びアンモニア9.5L/分のみが引き続き供給され、基板温度が自然降温された。但し、アンモニアの供給は基板温度が350℃に達した際に停止される。

【0084】[比較例1] 従来と同様の方法である。すなわち、前述した本発明の実施例の成長条件中、p型伝導層の成長過程、及びその後の降温過程において、主キャリアガスとして水素を用いたものである。

【0085】[比較例2] 前述した本発明の実施例の成長条件中、p型伝導層の成長過程にて主キャリアガスに水素を用いたものである。なお、成長後の降温過程では、本発明の実施例と同様に主キャリアガスに窒素を用いている。

【0086】(評価)

(C-V測定) これら、実施例、比較例1及び比較例2の3種類の試料について、C-V測定を行ない、p型伝導層のアクセプタ濃度を測定した。

【0087】その結果、実施例の試料は、熱処理無しでp型伝導層を得た。この実施例の試料におけるp型AlGaN電流注入層18はアクセプタ濃度が6×10¹⁸cm⁻³であり、p型GaNコンタクト層19はアクセプタ濃度が9×10¹⁸cm⁻³である。すなわち、実施例の試料では、両p型伝導層18、19共にMgがアクセプタとして活性化していた。

【0088】一方、比較例1及び比較例2の試料は、熱処理無しでは高抵抗であり、p型化しなかった。次に、これら比較例1及び比較例2の試料を窒素雰囲気中で750℃、30分間、熱処理した後、同様にC-V測定を行なったところ、p型AlGaN電流注入層18はアクセプタ濃度が4×10¹⁸cm⁻³となり、p型GaNコンタクト層19はアクセプタ濃度が4×10¹⁸cm⁻³となって、Mgがアクセプタとして活性化していた。

【0089】(I-V測定) 一方、これら3種類の試料に対し、前述同様に、n型電極20及びp型電極22を形成して図1に示す構造の電極付試料を作成した。

【0090】実施例の電極付試料は、良好なオーム接觸が得られた。

【0091】一方、比較例1及び比較例2の電極付試料は、いずれもオーム接觸が不良であった。

【0092】(レーザ発振特性) 次に、これら3種類の電極付試料から半導体レーザを作成し、その特性を評価した。

【0093】すなわち、これら3種類の電極付試料（ウエハー）が $350\text{ }\mu\text{m}$ の大きさにへき開されて共振器ミラーが形成され、3種類の半導体レーザが作成された。

【0094】実施例の半導体レーザは、動作電圧5V、しきい値電流密度 5 kA/cm^2 において、波長420nmの室温連続発振が得られた。

【0095】一方、比較例1及び比較例2の半導体レーザは、動作電圧が35Vまで増加し、レーザ発振せず、p側電極付近の劣化によって素子が破壊された。

【0096】（深さ方向の不純物濃度分布）次に、これら3種類の試料間の熱処理前後において、SIMS分析により、成長層の深さ方向に沿ってマグネシウム（Mg）、水素（H）、炭素（C）、酸素（O）の各濃度分布を調べた。

【0097】実施例の試料は、図2(a)に示すように、Mg濃度が深さ方向に沿って約 $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ で一定であった。また、実施例の試料は、水素濃度が検出下限($2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)以下であり、成長層最表面でも水素が検出されない。また、実施例の試料は、炭素濃度が成長層内で $6 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 程度で一定であった。また、実施例の試料は、酸素濃度が検出下限($1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$)以下であった。

【0098】一方、比較例1及び比較例2は、図2(b)に示すように、Mg濃度に関しては、熱処理の前後にかかわらず、実施例の試料と同様に約 $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ であった。

【0099】また、比較例1及び比較例2は、熱処理前に、水素濃度が約 $4 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ であった。また、比較例1及び比較例2は、熱処理後に、水素濃度が、多層成長膜内部では検出下限($2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)以下であったが、成長層最表面では約 $3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ となつた。また、比較例1及び比較例2では、さらに熱処理を30分加えても、成長層最表面では $3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 程度の水素が検出された。

【0100】さらに、比較例1及び比較例2は、熱処理前に、炭素濃度が成長層内で約 $7 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ で一定であった。また、比較例1及び比較例2は、熱処理後に、炭素濃度が成長層表面で $8 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 程度に増加していた。また、比較例1及び比較例2では、熱処理前の酸素濃度は検出下限($1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$)以下であったが、熱処理後は表面付近で約 $7 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 検出された。なお、この熱処理後の酸素濃度の約 $7 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ は、最低の測定結果を抽出したものであり、通常、これより約1桁以上は高い値を示す。

【0101】以上の実験結果から、p型伝導層となる薄膜層を水素キャリアガス中で成長させ、成長後の熱処理によりp型化させる比較例1及び比較例2では、多層構造最表面、すなわち発光素子の場合にはp型コンタクト層の最表面に熱処理によると推測される水素、炭素及び酸素の濃度の増加が見られ、この水素の存在により最表

面に存在するMgが不活性化している、また同時に最表面に存在する炭素及び酸素により高抵抗化されており、p側電極とのオーミック接触が得られないと考えられる。

【0102】一方、本発明に係る実施例の試料では、成長過程のキャリアガスが実質的に窒素ガスであることから、Mgに結合する水素が無いのでMgが熱処理無しに活性化できるので、成長後の熱処理を不要として熱処理に起因する成長層最表面への水素、炭素及び酸素等の偏在を無くし、水素によるMgの不活性化と、炭素及び酸素による表面の高抵抗化とを阻止することができる。

【0103】すなわち、本実施の形態によれば、成長後の熱処理を不要として低廉化及び生産性の向上を図りつつ、p型伝導層の品質を向上させ、発光ダイオードに比べ高電流注入が必要な半導体レーザでも素子の動作電圧を大幅に低減でき、レーザ発振を容易化させ、素子寿命を大幅に延長させ、信頼性を向上させることができる。

【0104】また、本実施の形態によれば、主キャリアガスとして窒素ガスを用い、有機マグネシウム（Mg）化合物を含む有機金属のキャリアガスとして水素ガスを含有しているので、半導体層中のMgについては窒素ガスにより活性化を促進し、原料ガス中のMgについては水素ガスにより原料ガスの分解を促進してMgを半導体層中に混入させ易くするので、より一層、Mgの活性化率の向上を図ることができる。

【0105】また、本実施の形態によれば、窒素ガスの流量としては、水素ガスの流量の5倍乃至125倍の範囲内にあるので、窒素が5倍よりも少なくてMgの活性化の妨げられる成長雰囲気と、窒素が125倍よりも多くてMgの原料ガスの分解の妨げられる成長雰囲気とを除外できるため、前述した作用効果を容易かつ確実に奏すことができ、製造工程の安定性を向上させることができる。

【0106】また、本実施の形態によれば、p型 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{B}_{1-x-y-z}\text{N}_m\text{P}_n\text{As}_{1-m-n}$ ($0 < x, 0 \leq y, 0 \leq z, 0 < x+y+z \leq 1, 0 < m, 0 \leq n, 0 < m+n \leq 1$ を含む)層の成長温度としては、500°C乃至1230°Cの範囲内にあるので、500°Cよりも低温であって成長中にp型伝導の得られない温度領域と、1230°Cよりも高温であって良好な結晶の得られない温度領域とを除外できるため、前述した作用効果を容易かつ確実に奏すことができ、製造工程の安定性を向上させることができる。

【0107】(第2の実施の形態)次に、本発明の第2の実施の形態に係る半導体レーザについて説明する。

【0108】図3はこの半導体レーザの構造を示す断面図である。この半導体レーザは、サファイア基板31上に、バッファ層32、n型GaN層33、n型AlGaN電流注入層34、GaN層35、多重量子井戸構造(MQW)の活性層領域36、GaN層37、p型Al

GaN電流注入層38が形成されている。

【0109】ここで、n型AlGaN電流注入層34乃至p型AlGaN電流注入層38は、高抵抗のGaN層39を用いる埋込みメサ構造をしたダブルヘテロ構造を形成している。

【0110】さらに、p型AlGaN電流注入層38及び高抵抗のGaN層39の上には、p型GaN層40及びp型GaNコンタクト層41が形成されている。

【0111】p型GaNコンタクト層41上には、p側電極43が形成されている。エッティング等により一部が露出されたn型GaN層33上には、n側電極42が形成されている。

【0112】次に、以上のような半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0113】まず、サファイア基板31は、有機溶媒および酸によって洗浄された後、MOCVD装置の加熱可能なサセプタ上に載置される。次に、水素が20L/分の流量で流されながら、温度1200°Cで約10分間、サファイア基板表面は気相エッティングされる。次に、温度が550°Cまで降温され、サファイア基板31上にバッファ層32が形成される。次に温度が1100°Cまで昇温され、水素が15L/分、窒素が5L/分、TMGが100cc/分、アンモニアが10L/分、シランが5cc/分の流量でそれぞれ約1時間流されて、n型GaN層33が約2μmの厚さに形成される。

【0114】これに、温度を1100°Cで保持した状態で、TMA50cc/分の流量を約15分間加えることによってn型AlGaN電流注入層34が約500nmの厚さに形成された後、再度TMAの供給が停止され、約10分間の供給でGaN層35が約200nmの厚さに形成される。

【0115】次に、TMGの供給が停止され、基板温度が780°Cまで降温される。この温度で、TMGが10cc/分、アンモニアが10L/分、水素が30cc/分、窒素が約19.7L/分流され、この中にTMHが流量140cc/分と15cc/分との組合せで約1.5分ずつ20回繰り返し切り替えられて供給され、最後に15cc/分で3分間供給されることにより、多重量子井戸構造(MQW)の活性層領域36が形成される。

【0116】次に、水素が40cc/分、窒素が19.96L/分、アンモニアが10L/分の流量で流されながら、1100°Cまで4分間かけて昇温される。昇温時の雰囲気が水素であると活性層領域がエッティングされるので、この過程での雰囲気は窒素であることが望ましい。

【0117】次に、温度が1100°Cで保持し、水素が500cc/分、窒素が14.5L/分、TMGが100cc/分、アンモニアが10L/分、Cp₂Mgが50cc/分の流量で約10分間供給されて、GaN層37が約200nmの厚さで形成される。

【0118】これにTMAが50cc/分の流量で約15分間加えられることによってp型AlGaN電流注入層38が約500nmの厚さに形成される。ただし、上記p型層を形成する際の有機金属原料のキャリアガスは水素とした。この状態で室温まで降温し、MOCVD装置から取り出し、周知の熱CVD装置内で表面に幅20μmのSiO₂膜が形成される。次に、ウエハーをRIE装置内に置き、開口部がBCl₃ガスによってメサ構造にエッティング除去される。このようにして作製されたウエハーは再びMOCVD装置内のサセプター上に載置され、窒素30L/分の中で1100°Cまで昇温される。

【0119】次に、温度1100°Cで、水素が500cc/分、窒素が14.5L/分、TMGが100cc/分、アンモニアが10L/分、DMZ(ジメチルジンク)が50cc/分の流量で約1時間供給され、i型GaN層39によりn型AlGaN電流注入層34からp型AlGaN電流注入層38までが埋込構造とされる。このようなi型GaN層の形成を、本実施の形態ではメサエッティング後の成長で形成したが、エッティング除去せずに水素や酸素などをイオン注入することによって作製することも可能である。例えば、水素では200keV、1×10¹⁴c m⁻²の注入で実現することができる。

【0120】次に、温度が1100°Cで保持されたまま、水素が30L/分で約1分間流され、p型AlGaN電流注入層38上に残っているSiO₂がエッティング除去される。

【0121】次に、温度が1100°Cで保持されたまま、主キャリアガスが水素から窒素へ切り替えられ、水素が500cc/分、窒素が14.5L/分、TMGが100cc/分、アンモニアが10L/分、Cp₂Mgが50cc/分の流量で約27分間供給されて、p型GaN層40が約900nmの厚さに形成される。さらに、Cp₂Mgが150cc/分に流量が増加され、3分間供給されることによって、p型GaN層41が厚さ100nmで形成される。ただし、有機金属原料のキャリアガスには水素が用いられる。この層は熱処理などの後工程を必要とせずにp型結晶を実現できた。さらに、これらの層40および41を成長する際には、3×10¹⁶c m⁻³程度のZnを加えておくことにより、キャリアの不活性化機構が低減され、キャリア濃度は約2倍に增加了。

【0122】次に、TMGおよびCp₂Mgの供給が停止され、基板温度が室温まで降温される。ただし、1100°Cから350°Cまでは水素500cc/分、窒素14.5L/分、アンモニア10L/分が引き続き供給され続け、350°Cでアンモニアの供給が停止される。

【0123】このようにして形成されたレーザ構造を、MOCVD装置から取り出し、周知の真空蒸着法やスパッタ法などを用いて、n型GaN層33に対しては、P

t (厚さ 50 nm)、Ni (厚さ 50 nm)、Au (厚さ 2 μm) をこの順で形成し、良好なオーミック接触をもつ n 側電極 4 2 とした。一方、p 型 GaN 層 4 1 側に、順に Pd (厚さ 20 nm)、Ti (厚さ 30 nm)、Pt (厚さ 20 nm)、Au (厚さ 2 μm) を形成し、窒素中 500°C、1 分間の熱処理を施すことにより、 $7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ 程度のオーミックな p 側電極 4 3 とした。ここでは、電極に上述したものを用いたが、これらに示した金属と、Al、Sc、Mg、Si、Cr などとの積層構造あるいは合金層などを使用可能である。

【0124】次に、このレーザ構造は基板側からスクライバなどにより、へき開され、共振器ミラーが形成された。このようにして作製された半導体レーザは波長 420 nm で連続発振した。また、この素子の動作電圧は 4.7 V でしきい電流密度は 3 kA/cm² であった。

【0125】上述したように第 2 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態の効果に加え、内部電流狭窄構造の青色半導体レーザを実現させることができる。

【0126】なお、第 2 の実施の形態の変形例としては、2つの p 型 GaN 層 4 0、4 1 を形成する際の主キャリアガスの切替えタイミングを変えるものがある。すなわち、上述した成長条件において、下層の p 型 GaN 層 4 0 の形成時には、主キャリアガスは水素のままでし、最上層の p 型 GaN 層 4 1 の形成前に、主キャリアガスを窒素に切り替え、しかる後、この p 型 GaN 層 4 1 を形成しても、本発明と同様に高い Mg 活性化率が得られる。

【0127】理由は、下層の p 型 GaN 層 4 0 の形成時に Mg が活性化されなくても、最上層の p 型 GaN 層 4 1 の形成時に、成長温度が 1100°C と高温であるため、ある種の熱処理効果が下層の p 型 GaN 層 4 0 に作用するものと推測される。なお、上層の p 型 GaN 層 4 1 は、元々窒素雰囲気中で形成されるので、Mg の活性化率が高いのは言うまでもない。

【0128】(第 3 の実施の形態) 次に、本発明の第 3 の実施の形態に係る発光ダイオードについて説明する。

【0129】図 4 はこの発光ダイオードの構造を示す断面図である。この発光ダイオードは、n 型の 2H 型 SiC 基板 5 1 を有しており、基板 5 1 上に GaN と SiC とが 1 : 9 で混在した混在層 5 2 が形成され、混在層 5 2 上に n 型 GaN 層 5 3、n 型 InGaN 発光層 5 4、p 型 GaN 層 5 5 がこの順で積層されている。使用されるドーパントは、n 型 GaN 層 5 3 が Si、p 型 GaN 層 5 5 が Mg である。p 型 GaN 層 5 5 成長中のみ主キャリアガスとして窒素が使用され、原料ガスとしてアンモニアと有機 Ga 原料とが使用され、ドーパントとして有機 Mg 原料が使用される。また、有機金属原料のキャリアガスには水素が使用される。

【0130】一方、p 型 GaN 層 5 5 以外の層の成長時

には主キャリアガスとして水素が使用される。p 型及び n 型 GaN 層 5 5、5 3 のキャリア濃度はいずれも $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0131】また、SiC 基板 5 1 には n 側電極 5 6 が形成され、p 型 GaN 層 5 5 には p 側電極 5 7 が形成される。

【0132】このようにして得られた多層膜に n および p 電極を形成して、発光ダイオードを作製したところ、前述同様に、p 側電極のコンタクト抵抗を低減できたことにより、素子寿命が従来の約 5 倍に改善され、信頼性が大幅に向上された。

【0133】(第 4 の実施の形態) 次に、本発明の第 4 の実施の形態に係る半導体レーザについて図 1 を用いて説明する。

【0134】すなわち、本実施の形態は、実施例の形態(第 1 の実施形態)に加え、減圧成長法、光励起法、クラッキング法のいずれかを用いてプラズマ状態の窒素を供給することにより、p 型 AlGaN 電流注入層 1 8 及び p 型 GaN コンタクト層 1 9 を形成するものである。

【0135】具体的には例えば、前述同様に、GaN 光ガイド層 1 7 が形成された後、主キャリアガスが水素から窒素に切り替えられると共に、TMG、TMA 及びこれら原料ガスのキャリアガスとしての水素ガスの供給が停止される。

【0136】続いて、上記のいずれかの方法により、活性窒素原子の供給が可能な状態に達するまで基板温度を降温する、NH₃ を供給しつづけるなどの方法で、基板上に既に形成した成長層からの Ga、In、N 等の解離を抑制する。

【0137】次に、窒素ガス及び上記原料ガスが一定量導入され、排気速度等の調節により反応室内が所定の圧力とされる。

【0138】ここで、反応室内に発生したプラズマ等により、p 型 AlGaN 電流注入層 1 8 及び p 型 GaN コンタクト層 1 9 が順次形成される。

【0139】以下、原料ガスの供給が停止され、基板温度が自然降温される。

【0140】なお、以下の電極形成工程などは前述と同様であり、青色半導体レーザが形成される。

【0141】この青色半導体レーザは、約 30 mA という低しきい値電流で室温連続発振することができた。

【0142】上述したように第 4 の実施の形態によれば、窒素プラズマ等の活性窒素原子を用いて、p 型 AlGaN 電流注入層 1 8 及び p 型 GaN コンタクト層 1 9 を形成することにより、窒素空孔密度を低減でき、Mg が Ga のサイトに入り易くなることにより、第 1 の実施の形態と同等以上の効果を得ることができた。

【0143】なお、数 Torr 程度以下の雰囲気にしてことにより、GaN (Al) N のうち、N のサイトの空孔が多く発生し、この N のサイトに Mg が入って不活性化

し易かったことも考えられる。しかしながら、本実施の形態によれば、窒素プラズマを用いているので、GaN (Al)NにおけるNのサイトの空孔が減少し、MgがGaNのサイトに入って活性化したので、青色半導体レーザの室温連続発振を実現することができた。

【0144】また、本実施の形態は、第2の実施の形態に係るp型GaN層40、41、第3の実施の形態に係るp型GaN層55についても同様に適用可能である。すなわち、これらp型GaN層40、41、55をプラズマを用いて形成しても、本実施の形態と同様にMgの活性化率を向上させることができる。また、プラズマとしては、直流プラズマ、高周波プラズマ、マイクロ波プラズマのいずれを用いててもよい。

【0145】(第5の実施の形態)以上は、Inを含まないp型GaN系半導体層を電極とのコンタクト層に用いた場合の各実施形態であった。次に、第5～第9の実施形態として、Inを含むGaN系半導体 (In_xAl_yGa_zB_{1-x-y-z}N_mP_nAs_{1-m-n} (0 < x, 0 ≤ y, 0 ≤ z, 0 < x+y+z ≤ 1, 0 < m, 0 ≤ n, 0 < m+n ≤ 1を含む)) 層を電極とのコンタクト層に用いた場合の各実施形態について説明する。なお、始めに原理的な実施形態を説明し、続いて具体的な実施形態について述べる。また、基板温度やキャリアガスの流量などは、前述した第1～第2の実施形態と同様のため、以下の各実施形態ではその詳しい説明は省略する。

【0146】図5は本発明の第5の実施形態に係る窒化物系半導体素子の原理的な層構成を示す断面図である。この窒化物系半導体素子は、サファイア基板61上に、n型GaN (In_xAl_yGa_zN) にてx=y=0) 層62、p型GaN層63、p型InGaN (In_xAl_yGa_zN) にて、0 < x < 1, 0 = y) 層64が順次形成されている。なお、この構造によれば、p型GaN層63とn型GaN層62とでpn接合が形成される。

【0147】(深さ方向の不純物濃度分布)図5に示す本発明構造について、図6(a)に示すように、SIMS分析により、成長層の深さ方向に沿ってMg及び水素(H)の各濃度分布を調べた。また、比較のために、本発明構造からp型InGaN層64を省略した従来構造についても図6(b)に示すように、深さ方向に沿って不純物濃度分布を調べた。

【0148】その結果、両図からわかるように、p型GaN層63及びp型InGaN層64の両層のMg濃度が5×10¹⁸cm⁻³のとき、従来(製法)構造によるp型GaN層の水素濃度が8×10¹⁹cm⁻³であるのに対し、本発明構造の、p型InGaN層64及びp型GaN層63の両層の水素濃度は6×10¹⁹cm⁻³である。この値は、従来のp型GaN層の成長後、窒素中で750°Cで30分間の熱処理を加えた後の水素濃度とほぼ同一値である。

【0149】また、図示はしないが、p型InGaN層64は、表面酸素濃度が5×10¹⁸cm⁻³以下であり、表面炭素濃度が5×10¹⁹cm⁻³以下であって、夫々表面から基板側に向けて減少していた。一方、従来のp型GaN層は、表面酸素濃度、表面炭素濃度共に、夫々1桁以上高い値であった。

【0150】(C-V測定)図7は以上のSIMS分析の試料に対し、C-V測定にて実質的なアクセプタ濃度を測定した結果を示す図である。本発明構造のp型InGaN層64は窒素リッチの雰囲気で成長するため、as grownでも低抵抗のp型層となる。このときのp型GaN層63は、図示するように、as grownで低抵抗のp型層となり、その値(5.4×10¹⁸cm⁻³)は、従来構造のp型GaN層(as grownでは高抵抗)の成長後、窒素雰囲気中で熱処理後に得られる値とほぼ等しい。すなわち、Inを含む半導体層であるp型InGaN層64を上層に備えたので、下層のp型GaN層63中の水素の取り込まれが抑制され、Mgの活性化が促進されると考えられる。

【0151】(変形構成)なお、図5に示す本発明構造は、図8に示すように、p型InGaN層64に代えて、n型InGaN (In_xAl_yGa_zN)にて0 < x < 1, 0 = y) 層65を最上層に備えてもよい。

【0152】また、本発明構造は、p型GaN層63とp型InGaN層64の間に、p型InGaN層64よりもInの成分比の低いp型InGaN層を介在させて設け、容易に格子整合をとるようにもよい。

【0153】また、図9に示すように、アンドープi型InGaN層66を挟んでp型GaN層63とn型GaN層62とでpin接合を形成してもよい。本発明は、pn接合又はpin接合のいずれを適用してもよい。

【0154】また、図10に示すように、表面モフォロジの改善のため、n型GaN層62とサファイア基板61との間に、GaNバッファ層71やアンドープ又はn-i型GaN層72を形成してもよい。さらに、アンドープi型InGaN層66の下層にn型AlGaN層73を形成し、アンドープi型InGaN層66の上層にp型AlGaN層74を形成し、これら両AlGaNクラッド層73, 74とアンドープi型InGaN層66とでpin接合を形成してもよい。

【0155】(第6の実施の形態)図11は本発明の第6の実施形態に係る窒化物系半導体素子の原理的な構成を示す断面図である。この窒化物系半導体素子は、電流狭窄構造を有するものであり、サファイア基板81上に、アンドープGaN下地層82、n型GaNコンタクト層83、アンドープInGaN活性層84及びp型GaN電流注入層85が順次形成されている。

【0156】また、p型GaN電流注入層85上には、複数のn型GaN電流狭窄層86が選択的に形成されている。また、p型GaN電流注入層85上及びn型GaN

N電流狭窄層8 6上には、p型InGaNコンタクト層8 7が形成されている。

【0157】次に、以上のような電流狭窄構造を有する窒化物系半導体素子の製造方法及び作用について説明する。

【0158】この窒化物系半導体素子は、図12(a)に示すように、1回目のMOCVD成長により、サファイア基板8 1上に、アンドープGaN層8 2、n型GaN層8 3、アンドープGaN活性層8 4、p型GaN電流注入層8 5、n型GaN電流狭窄層8 6が同一チャーバー内で連続的に形成されている。その後、図12

(b)に示すように、n型GaN電流狭窄層8 6が部分的にエッチング除去される。しかる後、図12(c)に示すように、2回目のMOCVD成長(再成長)により、p型InGaNコンタクト層8 7が形成される。

【0159】なお、p型ドーパントには、Mg又はZnが用いられる。

【0160】以上の製造方法によると、再成長により形成されたp型InGaNコンタクト層8 7は、前述同様に低酸素濃度及び低炭素濃度を有し、熱処理をせよとも低抵抗のp型層となる。

【0161】また、1回目に成長させたp型GaN電流注入層8 5のうち、上層のn型GaN電流ブロック層8 6が除去された部分、すなわち再成長時に表面がチャーバー内で露出していた部分は、C-V測定の結果、アクセプタ濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のp型低抵抗層であった(SIMS分析の結果、Mg濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった)。

【0162】一方、p型GaN電流注入層8 5のうち、n型GaN電流ブロック層8 6で覆われた部分は再成長中にp型低抵抗とはならなかった。

【0163】上述したように本実施形態によれば、再成長により、p型InGaNコンタクト層8 7を形成するので、熱処理を不要としつつ低抵抗のp型層を得られると共に、電流狭窄をより促進させることができる。

【0164】(変形構成)なお、本実施形態の構造は、図13に示すように、サファイア基板8 1と、アンドープGaN下地層8 2との間に、GaNバッファ層8 2 aを設けてよい。また、図13に示すように、アンドープInGaN活性層8 4とn型GaNコンタクト層8 3との間に、n型AlGaN電流注入層9 1を設けると共に、p型GaN電流注入層8 5に代えて、p型AlGaN電流注入層9 5を備えてもよい。また、p型GaN電流注入層8 5又はp型AlGaN電流注入層9 5のいずれでも、n型GaN電流狭窄層8 6又はn型InGaN電流狭窄層のうちの所望の層が使用可能である。

【0165】(第7の実施の形態)図14は本発明の第7の実施の形態に係る半導体レーザの構成を示す断面図であり、図12及び図13と同一部分には同一符号をして説明する。この半導体レーザは、サファイア基板8

1上に、GaNバッファ層8 2 a、アンドープGaN下地層8 2、n型GaNコンタクト層8 3、n型AlGaN電流注入層9 1、アンドープGaNガイド層9 2、MQW構造のアンドープAlGaN活性層9 3、p型GaNガイド層9 4、p型AlGaN電流注入層9 5、p型GaN電流注入層8 5が順次形成されている。

【0166】p型GaN電流注入層8 5上には、n型GaN電流狭窄層8 6が選択的に形成されている。また、p型GaN電流注入層8 5上並びにn型GaN電流狭窄層8 6上には、p型InGaNコンタクト層8 7が形成されている。

【0167】p型InGaNコンタクト層8 7上にはp側電極9 7が形成されている。エッチング等により一部が露出されたn型GaNコンタクト層8 3上にはn側電極9 6が形成されている。

【0168】次に、以上のような半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0169】図15(a)に示すように、サファイア基板8 1の上に、MOCVD法により、50nm厚のアンドープGaN($In_x Al_{1-x} Ga_N$ で $x = y = 0$)バッファ層8 2 a、2μm厚のアンドープGaN下地層8 2、4μm厚のn型GaNコンタクト層8 3、0.3μm厚のn型Al_qGa_{1-q}N($0 \leq q \leq 1$)電流注入層9 1、0.1μm厚のアンドープGaNガイド層9 2、In_xGa_yAl_{1-x-y}Nからなる総計膜厚0.1μmの多重量子井戸構造からなるアンドープInGaN活性層9 3、0.1μm厚のp型GaNガイド層9 4、0.3μm厚のp型Al_qGa_{1-q}N($0 \leq q \leq 1$)電流注入層9 5、0.5μm厚のp型GaN電流注入層8 5、1μm厚のn型GaN($Al_q Ga_{1-q} N$ で $q = 0$)電流狭窄層8 6が連続成長により形成される。

【0170】なお、n型の不純物密度はモノシリコン(SiH₄)の導入により、適宜制御される。同様に、p型の不純物密度はビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)の導入により、適宜制御される。

【0171】次に、図15(b)に示すように、n型GaN電流狭窄層8 6上を部分的にパターニングし、エッチング等によりp型GaN電流注入層8 5を最表面に露出させるように部分的にn型GaN電流狭窄層8 6が除去される。

【0172】また、p型GaN電流注入層8 5上並びにn型GaN電流狭窄層8 6上には、図15(c)に示すように、MOCVD法により、1.5μm厚のp型InGaN($In_x Al_{1-x} Ga_N$ にて、 $0 < x \leq 0.3, y = 0$)コンタクト層8 7が形成される。このとき、成長温度は750℃～1100℃とし、原料ガスのキャリアガスには水素を用い、主キャリアガスとしては窒素ガスを用いている。

【0173】ここで、得られたウェハはMOCVD炉から取り出され、部分的にSiO₂等によってマスキング

され、図16(a)に示すように、n型GaNコンタクト層83まで達する深さにエッチングされる。

【0174】次に、サファイア基板81は、GaN系半導体層82a～95を堆積した側と反対側の面の研磨等により、100μm程度の厚さに形成される。

【0175】図16(b)に示すように、n型GaNコンタクト層83上に例えばTi-Au等の金属によるn側電極96が形成される。しかる後、マスクのSiO₂等が除去され、図16(c)に示すように、p型InGaNコンタクト層87上に例えばPt、Ti/Au、Ni等からなるp側電極97が形成される。

【0176】なお、ここで、p型InGaNコンタクト層87は、表面酸素濃度が5×10¹⁸cm⁻³以下であり、表面炭素濃度が5×10¹⁹cm⁻³以下であり、低抵抗で良好なオーミックコンタクトを有していた。

【0177】このように得られたウェハはスクライブやべき開、あるいはドライエッティング等により、適當な大きさに切り分けて、多数のチップを得る。そうしてこれらのチップを所定のシステム(ワイヤーフレーム)にマウントし、ワイヤボンディング後モールディングすれば、本発明のGaN系レーザが完成される。

【0178】この半導体レーザは、発光波長400nmにて低しきい値で発振する良好な特性を得ることができた。

【0179】上述したように本実施形態によれば、従来と比べ、プロセスを簡略化することができる。すなわち、本実施形態によれば、従来の連続エピタキシャル成長に加え、p型InGaN系半導体層を成長させるという単純な工程を付加するだけで、p型クラッド層及びp型コンタクト層の水素の取り込みに関したアクセプタの不活性化を抑制させることができる。

【0180】よって、実質的には熱処理等が無くなるため、製造工程が減少される。また成長後の熱処理という工程による表面の汚染や不純物の結晶中での拡散等による素子特性の低下を招く要因を除去することができる。

【0181】また、表面の酸素濃度、炭素濃度を低減できるので、低抵抗で良好なオーミックコンタクトを形成でき、動作電圧を低下させ、もって、発光波長400nmにて低しきい値(低動作電圧)で発振する良好な特性の半導体レーザを得ることができた。

【0182】さらに、p型ドーパントの種類(Mg等)、p型InGaNコンタクト層87の膜厚(50nm～1500nm)やInの成分比x(0<x≤0.3)、キャリアガスの種類(水素ガスやアンモニアを含む原料ガス、窒素ガスからなるキャリアガス)及び流量(窒素ガス:水素ガス=5～125:1)などが適切な範囲内にあるので、以上の効果を容易且つ確実に実現させることができ、素子特性や製造工程の安定性を向上させることができる。

【0183】(変形構成)なお、本発明の第7の実施の

形態は、図17に示すように、1回目の成長におけるp型GaN電流注入層85が省略された構造でも良い。この場合、2回目の成長により形成される層は、図18に示すように、p型GaN層85aとp型InGaNコンタクト層87との2層構造であっても良い。

【0184】(第8の実施の形態)次に、本発明の第8の実施の形態に係る半導体レーザについて説明する。

【0185】図19はこの半導体レーザの原理的な構成を示す断面図であり、図11と同一部分には同一符号を付して説明する。この半導体レーザは、屈折率導波型構造を有するものであり、サファイア基板81上に、アンドープGaN下地層82、n型GaNコンタクト層83、アンドープInGaN活性層84及びp型GaN電流注入層85が順次形成されている。

【0186】p型GaN電流注入層85は、選択エッチングによりリッジが形成されている。また、p型GaN電流注入層85は、リッジ以外の部分上に複数のn型InGaN電流光閉込め層98が選択的に形成されている。また、p型GaN電流注入層85のリッジ上及びn型InGaN光閉込め層98上には、p型InGaNコンタクト層87が形成されている。

【0187】次に、以上のような屈折率導波型構造を有する半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0188】この半導体レーザは、図20(a)に示すように、1回目の成長により、サファイア基板81上に、アンドープGaN層82、n型GaN層83、アンドープGaN活性層84、p型GaN層85が同一チャンバー内で連続的に形成される。その後、図20(b)に示すように、p型GaN層85が部分的にエッチング除去されてリッジが形成される。また、図20(c)に示すように、このリッジ上にはSiO₂等のマスク99が形成される。次に、n型InGaN層98が再成長(2回目の成長)により、SiO₂等のマスク99以外のp型GaN層85上に選択成長される。その後、マスク99が除去され、3回目の成長により、図20(d)に示すように、p型InGaN層87がp型GaN層85のリッジ上及びn型InGaN層98上に形成される。

【0189】以上のような屈折率導波型構造としても、電流狭窄構造と同様にp型InGaNコンタクト層87が低酸素濃度及び低炭素濃度を有して低抵抗で良好なオーミックコンタクトを得られるため、発光波長400nmにて低しきい値で発振する良好な特性を得ることができる。

【0190】(変形構成)なお、本実施形態の構造は、図21に示すように、サファイア基板81と、アンドープGaN下地層82との間に、GaNバッファ層82aを設けてもよい。また、図21に示すように、アンドープInGaN活性層84とn型GaNコンタクト層83

との間に、n型AlGaN電流注入層91を設けると共に、p型GaN電流注入層85に代えて、p型AlGaN電流注入層95を備えてもよい。また、p型AlGaN電流注入層95を備えた場合、n型InGaN光閉込め層98に代えて、n型GaNを光閉込め層として使用してもよい。すなわち、n型In_xGa_{1-x}N（0≤x≤1）光閉込め層98において、Inの成分比xを0としてもよい。なお、n型GaNを使用せず、p型AlGaN電流注入層95にn型InGaN光閉込め層98を用いても良いことはいうまでもない。

【0191】(第9の実施の形態)図22は本発明の第9の実施の形態に係る半導体レーザの構造を示す断面図であり、図20及び図21と同一部分には同一符号をして説明する。この半導体レーザは、サファイア基板81上に、GaNバッファ層82a、アンドープGaN下地層82、n型GaNコンタクト層83、n型AlGaN電流注入層91、アンドープGaNガイド層92、MQW構造のアンドープAlGaN活性層93、p型GaNガイド層94及びp型AlGaN電流注入層95が順次形成されている。

【0192】p型AlGaN電流注入層95上は選択エッチングによりリッジが形成されている。p型AlGaN電流注入層95は、リッジ以外の部分上に複数のn型InGaN電流光閉込め層98が選択的に形成されている。また、p型AlGaN電流注入層95のリッジ上及びn型InGaN光閉込め層98上には、p型InGaNコンタクト層87が形成されている。

【0193】p型InGaNコンタクト層87上にはp側電極97が形成されている。エッチング等により一部が露出されたn型GaNコンタクト層83上にはn側電極96が形成されている。

【0194】次に、以上のような半導体レーザの製造方法及び作用について説明する。

【0195】前述同様に図23(a)に示すように、サファイア基板81の上に、MOCVD法により、50nm厚のアンドープGaN(In_xAl_{1-x}yNでx=y=0)バッファ層82a、2μm厚のアンドープGaN下地層82、4μm厚のn型GaNコンタクト層83、0.3μm厚のn型Al_{1-q}Ga_qN(0≤q≤1)電流注入層91、0.1μm厚のアンドープGaNガイド層92、In_xGa_{1-x-y}Nからなる総計膜厚0.1μmの多重量子井戸構造からなるアンドープInGaN活性層93、0.1μm厚のp型GaNガイド層94、0.3μm厚のp型Al_{1-q}Ga_qN(0≤q≤1)電流注入層95が連続成長により形成される。

【0196】次に、図23(b)に示すように、p型Al_{1-q}Ga_qN(0≤q≤1)電流注入層95上にSiO₂層99等のバーニング及びマスキングが施され、エッチング等によりp型Al_{1-q}Ga_qN(0≤q≤1)電流注入層95が選択的に途中まで除去されてリッ

ジが形成される。

【0197】続いて、図23(c)に示すように、選択成長によりp型Al_{1-q}Ga_qN(0≤q≤1)電流注入層95のリッジ以外の部分上にn型In_xGa_{1-x}N(0≤x≤1)光閉込め層98が2回目の成長により形成される。

【0198】また、p型AlGaN電流注入層95のリッジ上におけるSiO₂層99等のマスクが除去される。さらに、MOCVD法により、図24(a)に示すように、p型AlGaN電流注入層95のリッジ上及びその両側のn型InGaN光閉込め層98上に、1μm厚のp型のInGaN(In_xAl_{1-x-y}yN, 0<x≤0.3, y=0)層87が形成される。なお前述同様に、このときの成長温度は750℃～1000℃とし、原料ガスのキャリアガスには水素を用い、主キャリアガスとしては窒素ガスを用いている。

【0199】以下前述同様に、このウェハは、図24(b)に示すように、選択的にn型GaNコンタクト層83まで達する深さまでエッチングされた後、サファイア基板81が研磨等により100μm程度の厚さに形成される。

【0200】また同様に、図24(c)に示すように、n型GaNコンタクト層83上にn側電極96が形成され、p型InGaNコンタクト層87上にp側電極97が形成される。なお、各電極96, 97は前述同様の材料から形成可能である。

【0201】電極付完了後のウェハは、前述同様に、へき開などにより、多数のチップに形成される。各チップは所定のステム(ワイヤーフレーム)にマウントされ、ワイヤボンディング後、モールディングされ、完成品のGaN系レーザに加工される。

【0202】この半導体レーザは、前述同様にp型InGaNコンタクト層87が低酸素濃度及び低炭素濃度であって低抵抗で良好なオーミックコンタクトを有し、発光波長400nmにて低しきい値で発振する良好な特性を得ることができた。

【0203】上述したように本実施形態によれば、第7の実施形態の効果に加え、p型Al_{1-q}Ga_qN(0≤q≤1)層95のリッジ部とリッジ部以外の膜を適当に定め、n型のIn_xGa_{1-x}N(0≤x≤1)層98のバンドギャップエネルギーをアンドープInGaN活性層93のバンドギャップエネルギーより小さくするよう組成xを適当に決めるより、電流狭窄型構造だけでなく屈折率導波型構造の半導体レーザをも形成することができる。

【0204】(他の実施形態)なお、本発明は、製造工程中のキャリアガスとドーパントとの組合せを最適化し、熱処理なしでドーパントの活性化を促進させると共に、成長層最表面の酸素濃度と炭素濃度とを最適化してコンタクト抵抗を減少させるという技術を用いるため、

例示したダブルヘテロ（D H）構造の電流狭窄型構造又は屈折率導波型構造などに限らず、ダブルヘテロ構造以外のホモ接合構造やシングルヘテロ（S H）構造をも包含し、さらに、ダブルヘテロ構造であっても電流狭窄型構造及び屈折率導波型構造以外の他の構造をも包含することはいうまでもない。

【0205】また本発明は、窒化物系半導体を用いたLEDやLDなどの発光素子のみならず、pチャネルHEMTまたはHBT等の電子デバイスへの応用も可能である。

【0206】また、主キャリアガスとして窒素以外にアルゴン（Ar）やヘリウム（He）等の不活性ガスを用いても本発明と同様の効果が得られる。

【0207】その他、本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施できる。

【0208】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、p型コンタクト層として窒素中でInを含むp型のGaN系半導体層を成長形成するという簡単な工程を含むことによって、成長後の熱処理や電子線照射等の特別な処理を不要として低廉化及び生産性の向上を図りつつ、アクセプタの活性化率を向上でき、p型伝導層の品質を向上させ、もって、生産性、再現性良く、素子寿命を長くして信頼性を向上し得る窒化物系半導体素子及びその製造方法を提供できる。

【0209】また、p型伝導層の伝導型を容易に制御でき、低抵抗で良好なオーミックコンタクトを有し、低動作電圧で動作する窒化物系半導体素子及びその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る半導体レーザの構造を示す断面図

【図2】同実施の形態における深さ方向の濃度分布を比較例の熱処理前後と比較して示す図

【図3】本発明の第2の実施の形態に係る半導体レーザの構造を示す断面図

【図4】本発明の第3の実施の形態に係る発光ダイオードの構造を示す断面図

【図5】本発明の第5の実施の形態に係る窒化物系半導体素子の構造を示す断面図

【図6】同実施の形態における深さ方向の不純物濃度分布を従来と比較して示す図

【図7】同実施の形態におけるC-V測定結果を従来と比較して示す図

【図8】同実施の形態における変形構成を示す図。

【図9】同実施の形態における変形構成を示す図

【図10】同実施の形態における変形構成を示す図

【図11】本発明の第6の実施形態に係る窒化物系半導体素子の原理的な構成を示す断面図

【図12】同実施の形態における製造工程図

【図13】同実施の形態における変形構成を示す図

【図14】本発明の第7の実施の形態に係る半導体レーザの構成を示す断面図

【図15】同実施の形態における製造工程図

【図16】同実施の形態における製造工程図

【図17】同実施の形態における変形構成を示す図

【図18】同実施の形態における変形構成を示す図

【図19】本発明の第8の実施の形態に係る半導体レーザの原理的な構成を示す断面図

【図20】同実施の形態における製造工程図

【図21】同実施の形態における変形構成を示す図

【図22】図22は本発明の第9の実施の形態に係る半導体レーザの構造を示す断面図

【図23】同実施の形態における製造工程図

【図24】同実施の形態における製造工程図

【図25】従来の青色半導体レーザの構造を示す模式図

【図26】従来の熱処理前後における深さ方向の濃度分布を示す図

【符号の説明】

1 1, 3 1, 6 1, 8 1…サファイア基板

1 2, 8 2…アンドープGaN下地層

1 3, 3 3, 6 2, 8 3…n型GaNコンタクト層

1 4, 3 4, 9 1…n型AlGaN電流注入層

1 5, 3 5…GaN光ガイド層

1 6, 3 6, 6 6, 8 4, 9 3…InGaN活性層

1 7…GaN光ガイド層

1 8, 3 8…p型AlGaN電流注入層

1 9, 4 1…p型GaNコンタクト層

2 0, 4 2, 5 6, 9 6…n側電極

2 1…SiO₂層

2 2, 4 3, 5 7, 9 7…p側電極

3 2…バッファ層

3 7…GaN層

3 8…p型AlGaN電流注入層

3 9…高抵抗のGaN層

4 0…p型GaN層

5 1…n型の2H型SiC基板

5 2…混在層

5 3…n型GaN層

5 4…n型InGaN発光層

5 5…p型GaN層

6 3, 8 5…p型GaN層

6 4, 8 7…p型InGaN層

6 5…n型InGaN層

8 2 a…GaNバッファ層

8 6…n型GaN電流狭窄層

9 2…アンドープGaNガイド層

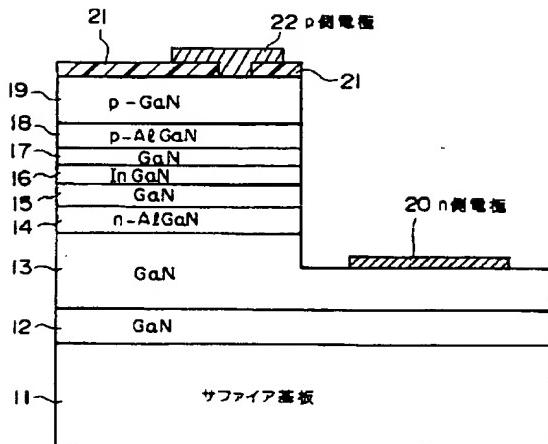
9 4…p型GaNガイド層

9 5…p型AlGaN電流注入（クラッド）層

9 8…n型InGaN（光閉じ込め）層

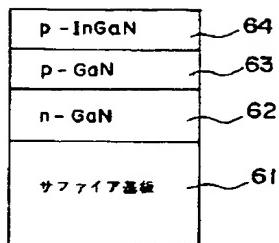
99…SiO₂マスク

【図1】

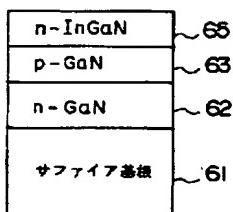


【図2】

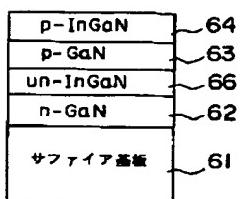
【図5】



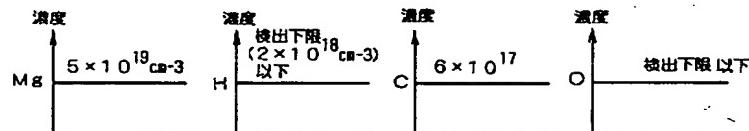
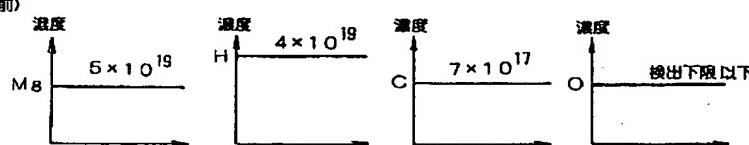
【図8】



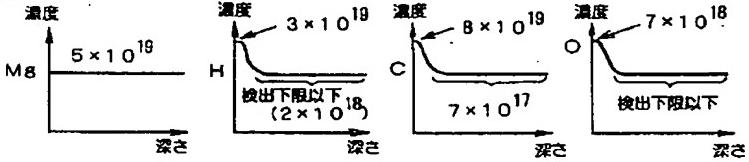
【図9】



(a) 実施例

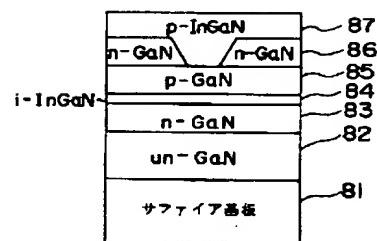
(b) 比較例 1~2
(熱処理前)

(熱処理後)

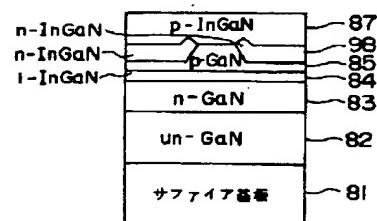


【図7】

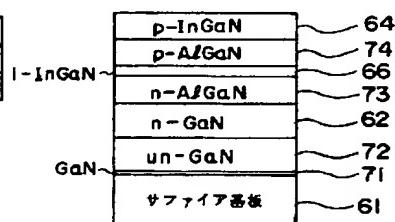
【図11】



【図19】

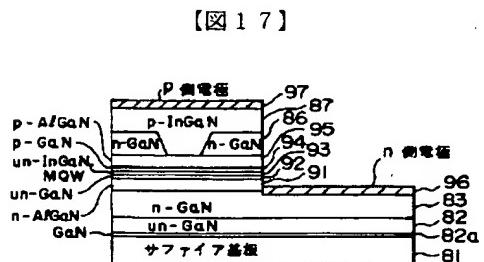


【図10】

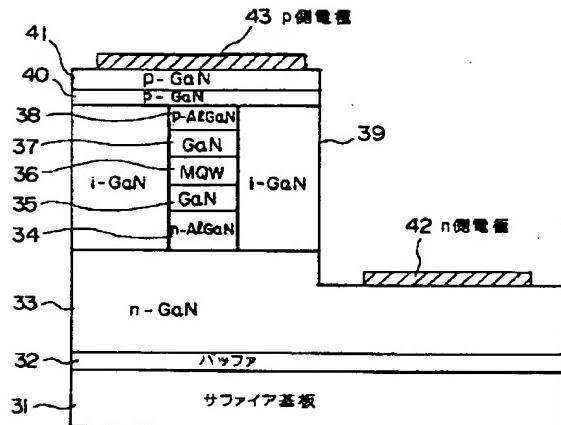


【図17】

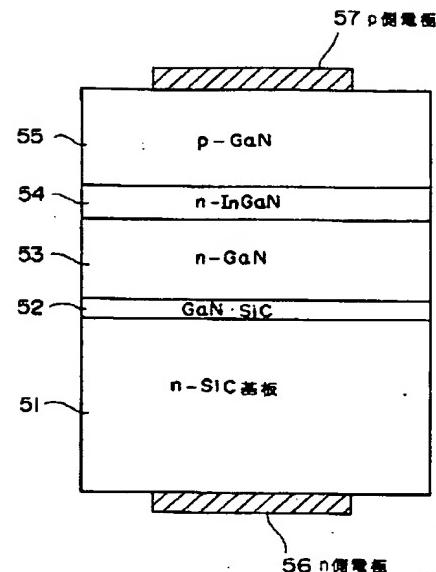
	as grown のアクセプタ濃度
図6(a)に示したMgドープGaN	5.4 × 10 ¹⁸ cm ⁻³
図6(b)に示したMgドープGaN	検出下限以下 (< 1 × 10 ¹⁴ cm ⁻³)



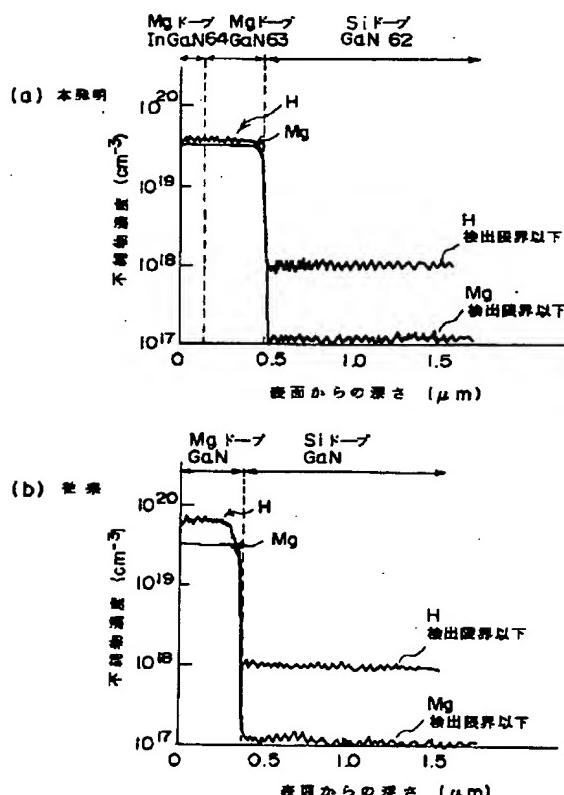
【図3】



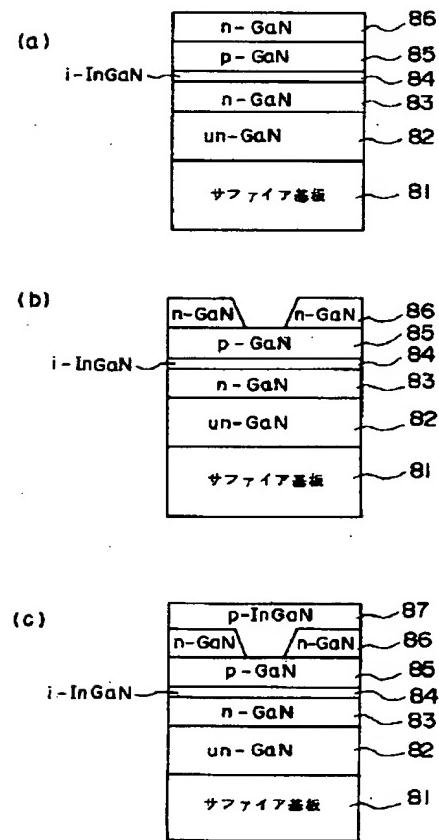
【図4】



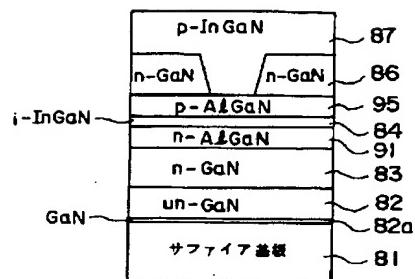
【図6】



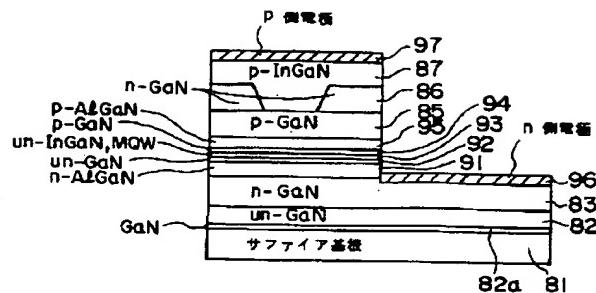
【図12】



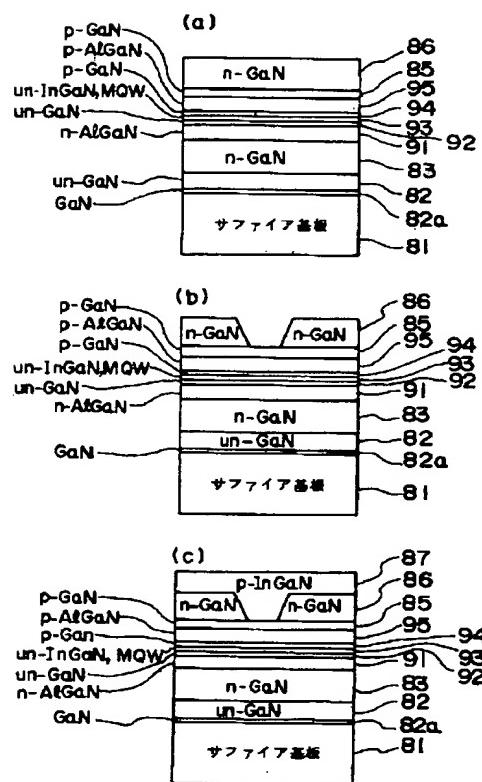
【図13】



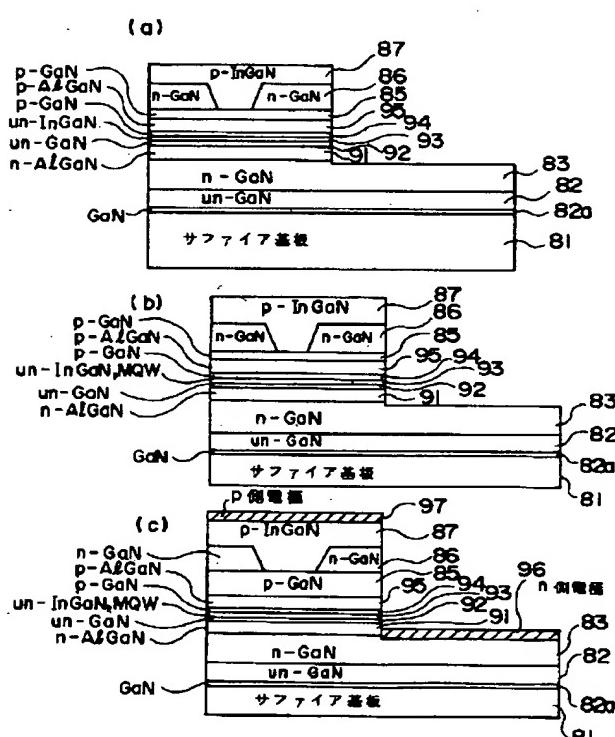
【図14】



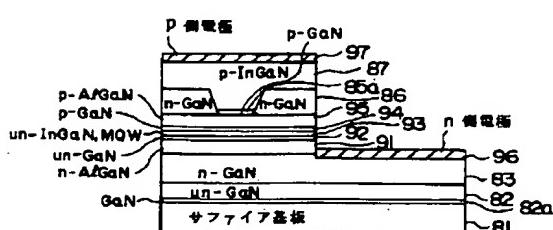
【図15】



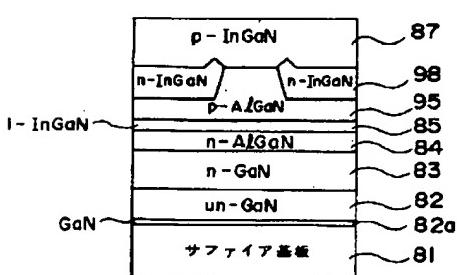
【図16】



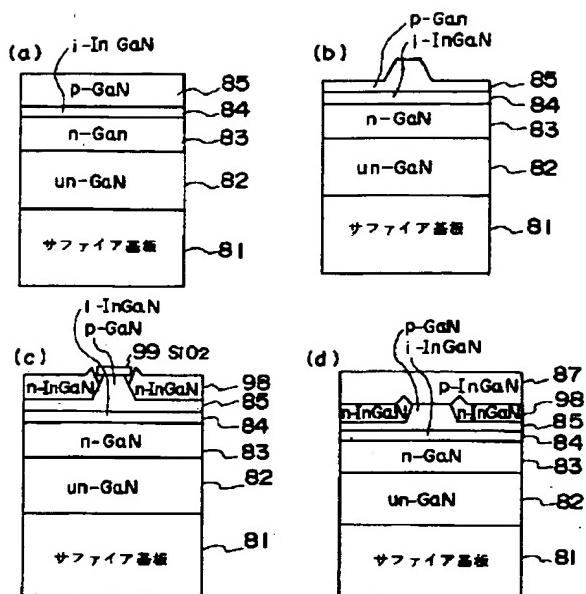
【図18】



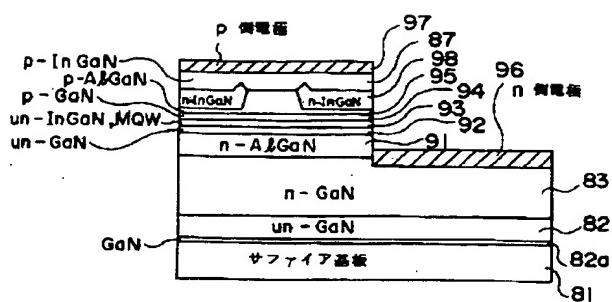
【図21】



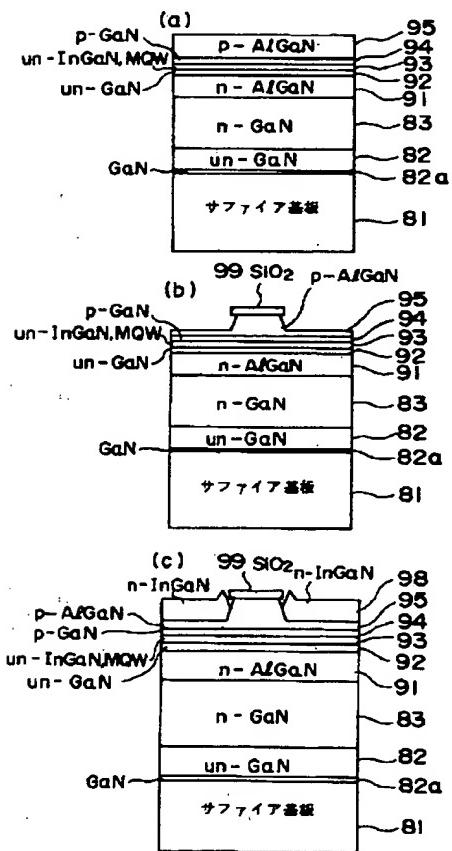
【図20】



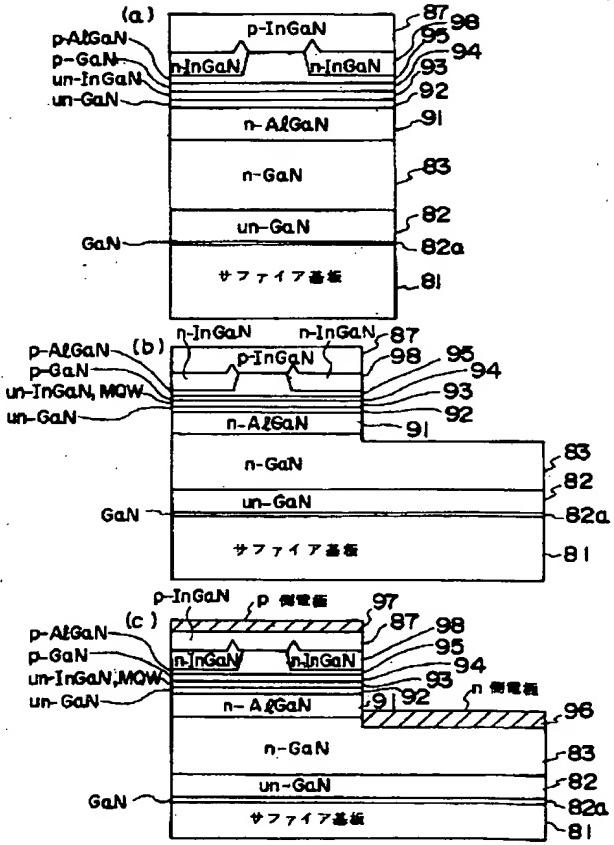
【図22】



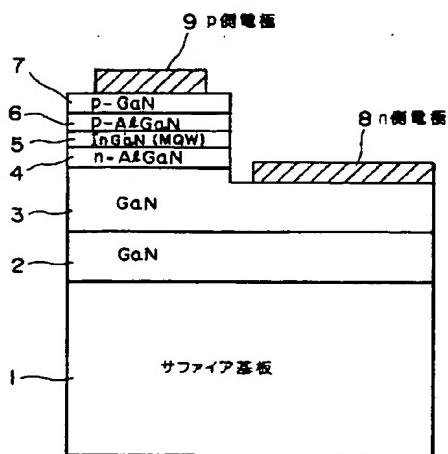
【図23】



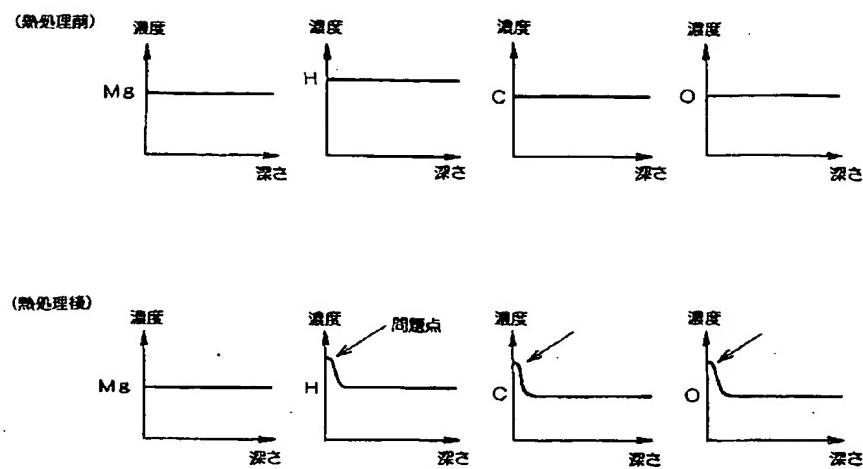
【図24】



【図25】



【図26】



フロントページの続き

(72) 発明者 藤本 英俊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 西尾 讓司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 ジョン・レニー

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 菅原 秀人

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内